

# ELECTROPHOTOGRAPHIC CARRIER

**Patent number:** JP5188654  
**Publication date:** 1993-07-30  
**Inventor:** HORIKOSHI YUZO; YAMAGISHI YASUO; TAMURA HIROMI  
**Applicant:** FUJITSU LTD  
**Classification:**  
- international: G03G9/113  
- european:  
**Application number:** JP19920006432 19920117  
**Priority number(s):** JP19920006432 19920117

## Abstract of JP5188654

**PURPOSE:** To obtain a long life carrier which keeps the appropriate electric characteristics and charge characteristics of the carrier for a long period by using a specific resin having a specific structural formula in the molecular chain as a coating resin. **CONSTITUTION:** A solvent soluble fluorinated polymer having an imido bond is used as the coating resin of the carrier. The solvent soluble fluorinated polymer having the imido bond is a polymer obtained by using a monomer made by fluorinating at least one of tetra-carboxylic acid and these acid anhydrides and expressed by a formula. In the formula, R is fluorinated quadrivalent organic group, R' is divalent organic group. Since the polymer has excellent solubility in the solvent, it is possible to make a coating agent a solution to obtain a uniform coating by using the polymer. As a result, the sticking of the toner to the surface of the carrier is prevented and the abrasion of the coating resin layer due to the impulse force caused by mixing and stirring are also prevented.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-188654

(43)公開日 平成5年(1993)7月30日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 3 G 9/113

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/ 10

3 5 4

3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数4(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-6432

(22)出願日 平成4年(1992)1月17日

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72)発明者 堀越 裕三

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72)発明者 山岸 康男

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72)発明者 田邨 ひろみ

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74)代理人 弁理士 宮内 佐一郎 (外1名)

(54)【発明の名称】 電子写真用キャリア

(57)【要約】

【目的】 電子写真法等において静電潜像を現像するために用いられる電子写真用キャリアに関し、キャリアコア材との密着性に優れる被覆層を形成し、長期に渡りキャリアの適性な電気特性と帯電特性を維持することを目的とする。

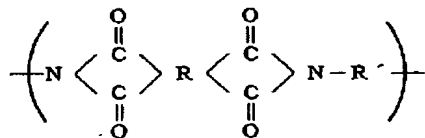
【構成】 コア材に樹脂をコーティングする電子写真用キャリアにおいて、コーティング用樹脂として、イミド結合を有する溶剤可溶性含フッ素重合体を用いるように構成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 コア材に樹脂をコーティングする電子写真用キャリアにおいて、コーティング用樹脂として、分子主鎖中に少なくとも以下の構造式を有する樹脂を用いることを特徴とする電子写真用キャリア。

## 【化1】



R：フッ素化した4価の有機基      R'：2価の有機基

【請求項2】 前記コーティング用樹脂の溶解度パラメータが9～14であることを特徴とする請求項1の電子写真用キャリア。

【請求項3】 前記コーティング用樹脂のフッ素の含有量が5～60wt%であることを特徴とする請求項1の電子写真用キャリア。

【請求項4】 前記コーティング用樹脂であるフッ素樹脂の含有量がコーティングに用いられる樹脂総量の20wt%以上であることを特徴とする請求項1の電子写真用キャリア。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法等において静電潜像を現像するために用いられる電子写真用キャリアに関する。従来、電子写真法としては米国特許第2297691号などに記載された方式が周知である。これは、一般には光導電性絶縁体（フォトコンドラムなど）を利用し、コロナ放電などにより該光導電性絶縁体上に一様な静電荷を与え、様々な手段により該光導電性絶縁体上に光像を照射することによって静電潜像を形成し、次いで、該潜像をトナーと呼ばれる微粉末を用いて現像可視化し、必要に応じて紙等にトナー像を転写した後、加圧、加熱、溶剤蒸気、光等の照射などの手段により紙等の記録媒体上にトナー画像を定着させて複写物を得るものである。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 これらの静電潜像を現像するためのトナーとしては、従来より天然または合成高分子物質よりなるバインダ樹脂中にカーボンブラックなどの着色剤を分散させたものを1～30μm程度に微粉碎した粒子が用いられている。かかるトナーは通常、トナー単体もしくは鉄粉、ガラスビーズなどの担体物質（キャリア）と混合され静電潜像の現像に用いられる。キャリアとして鉄粉もしくは他の強磁性体粒子を用いる場合、トナーとキャリアからなる現像剤は現像装置内で混合攪拌されることにより摩擦帯電

し、さらに現像装置内のマグネットロールが回転することにより磁気ブラシを形成し、該マグネットロールが回転することにより磁気ブラシが光導電性絶縁体上の潜像部分に運ばれ、帯電したトナーのみが電氣的吸引力により潜像に付着することによって現像が行われる。現像後、トナー濃度の低下した現像剤には、新たにトナーが添加され、現像器内で混合攪拌され、一定のトナー濃度を維持し、繰り返し使用される。

【0003】 ここで、トナーを構成するバインダ樹脂は紙等への定着の過程においてすばやく溶融し、冷えて固まった後においては良好な定着性を示す必要がある。このようなトナー特性を得るために、溶融温度の低い低分子量の、一般にオリゴマと称される高分子樹脂が広く用いられている。しかし、トナーを構成するバインダ樹脂の溶融温度を低くすると、トナーは軟質となり、現像装置内でトナーとキャリアを混合攪拌する際にトナーとキャリアの間に働く衝撃力によって、キャリア表面にトナーフィリングと呼ばれる現象が生じ、現像剤を長期間使用するとキャリア表面はトナーの被覆によって完全に被覆されてしまう。このように、トナーにより被覆されたキャリアはトナーと混合攪拌しても摩擦帯電を起こさず、現像能力をまったく失ってしまい、現像剤の交換が必要となる。

【0004】 現像剤の交換を頻繁に行うことはランニングコストの上昇につながるため好ましくなく、キャリア表面をシリコン樹脂やフッ素系樹脂（例えば、テフロン樹脂等）の表面エネルギーの低い樹脂で被覆することにより、キャリア表面へのトナーの粘着を防止し、現像剤の交換周期を延ばすことが提案されている。しかし、キャリアの被覆樹脂としてこのような表面エネルギーの低い樹脂を用いると、樹脂の有する非粘着性のため、キャリア表面に対するトナーの粘着はある程度防止することができるものの、逆に、非粘着性のゆえに、これらの樹脂はキャリアコア材に対する密着性が悪く、長期に渡り現像剤を使用していると、混合攪拌の衝撃力によりキャリアコア材から被覆樹脂が剥離してしまい、この結果、キャリアの有する適性な電気特性、帯電特性に変化をきたし、良好な現像能力が維持できなくなるという問題が生じる。

【0005】 さらに、このような表面エネルギーの低い樹脂の内、マイナスに強く帯電しやすいことから、トナーに対してプラスの帯電付与を行うキャリアの被覆樹脂として多用されているテフロン等のフッ素系樹脂では、キャリアコア材に樹脂をコート後、樹脂の融点である300～400℃という非常に高い温度に加熱し、キャリアコア材に樹脂を融着させる工程が必要となり、多くの熱エネルギーが必要となることから製造コストが高くなり、また、キャリアの帯電付与特性がわずかな熱処理温度の違いにより敏感に影響されるため、製造安定性に欠けるといふ欠点がある。

【0006】本発明は、キャリア表面へのトナーの粘着を防止するとともに、混合攪拌に伴う衝撃力により被覆樹脂層の磨耗を防止し、特に、キャリアコア材との密着性に優れる被覆層を形成し、長期に渡りキャリアの適性な電気特性と帯電特性を維持する長寿命な電子写真用キャリアを提供することを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】従来、電子写真における磁気ブラシ現像法において、キャリア基材（コア材）としては、鉄、フェライト等に代表される強磁性体の微粉末（粒径20～200μm）が常用されてきた。このような強磁性体を基材としてそのまま用いた場合、トナーとキャリアを混合し現像剤として連続印刷すると、磁性体の表面にトナーが粘着し、電気特性あるいは帯電特性を変化させ易い。キャリア表面にトナーが粘り着くのを防止するためには、例えば、キャリア基材表面に表面エネルギーの小さい、シリコン樹脂やフッ素樹脂等をコーティングする方法が考えられる。一般的に、トナーに対してシリコン樹脂はプラスに帯電し易いため負帯電現像剤用キャリアのコーティング樹脂として、フッ素樹脂はマイナスに帯電し易いため正帯電現像剤用キャリアのコーティング樹脂として用いられる。ここで、フッ素樹脂は、例えば、テフロンに代表されるように表面エネルギーが特に小さく、非粘着性が極めて高い。このため、正帯電現像剤用キャリアのコーティング樹脂に用いられることが多い。

【0008】フッ素樹脂をキャリア基材表面に被覆する方法としては、以下の2つの方法が考えられる。

(1) フッ素樹脂をコア材にコーティング後、フッ素樹脂の融点である300～400℃という非常に高い温度で加熱することにより、基材に樹脂を融着させる方法。

(2) コア材表面に、例えばアクリル樹脂、エポキシ樹脂等をプライマとしてコーティングした後、フッ素樹脂をコーティングする方法。

【0009】(1)の方法を用いた場合、コーティング工程の他にフッ素樹脂とキャリア基材の密着性を高めるためにキュアリング工程が必要であるとともに、キュアリング工程において多くの熱エネルギーが必要となることから製造コストが高くなる、また、熱処理温度の違いにより帯電特性が変化し易いため製造安定性に欠けるといった問題点がある。

【0010】(2)の方法を用いた場合、フッ素樹脂の融点まで加熱するプライマが熱分解を起こすため、キュアリングの温度は通常300℃以下とする必要があり、この場合、フッ素樹脂はパウダのままでコーティングされており、現像器内における混合攪拌に伴う衝撃力によりフッ素樹脂とプライマの間で剥離を生じるため、長期に渡り適性な電気特性と帯電特性を維持するキャリアを得ることができない。

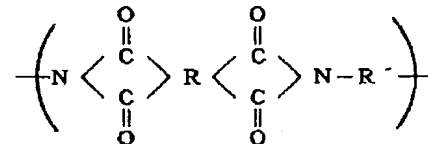
【0011】発明者らは検討の結果、フッ素樹脂をキャ

リア基材表面に被覆する方法として、200℃以下でコーティングすることができ、アクリル樹脂等のプライマを使用しない場合においても、少なくとも、キャリアの被覆樹脂としてイミド結合を有する溶剤可溶性含フッ素重合体を用いることにより、キャリア表面へのトナーの粘着を防止するとともに、混合攪拌に伴う衝撃力により被覆樹脂層の磨耗を防止し、かつ、キャリアコア材との密着性に優れる被覆層を形成し、長期に渡りキャリアの適性な電気特性と帯電特性を維持する長寿命な正帯電現像剤用キャリアを得ることができることを見だし、本発明を成すに至った。

【0012】イミド結合を有する溶剤可溶性含フッ素重合体は、テトラカルボン酸およびこれらの酸無水物の少なくともいずれかをフッ素化したモノマを用いて得られる以下の構造式で表される重合体である。

#### 【0013】

##### 【化2】



【0014】R：フッ素化した4価の有機基

R

：2価の有機基

上記ポリマを用いたコーティングキャリアが正帯電現像剤用キャリアとして好ましい理由は、以下の特徴を有するためである。第一に、上記ポリマは通常のフッ素樹脂、例えば、テフロンに比較して、溶剤に対する溶解性に極めて優れている。すなわち、コーティングに用いる溶剤として、通常用いられる溶剤、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルアセトアミド（DMAc）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルホルムアミド（DMF）、スルホランなどの極性溶媒、さらに、テトラヒドロフラン、ブチロラクトン、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、ジアセトアルコールなどの汎用溶剤と併用したり、場合によっては汎用溶剤のみを溶剤として使用することができる。このため、上記ポリマを用いるとコーティング剤を溶液とすることができ、均一なコーティングを行うことができる。これに対して、一般的にフッ素樹脂として用いられているテフロンなどにおいては、コーティング樹脂が溶剤に溶けず、溶剤に分散した状態でコーティングされるため、均一なコーティング膜を形成することができない。

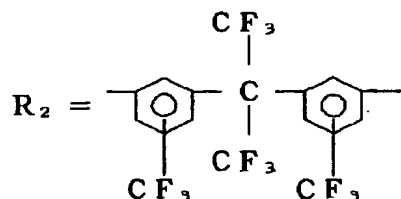
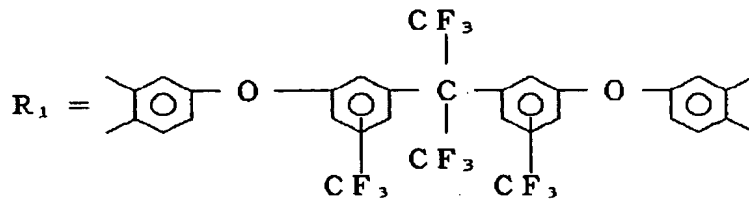
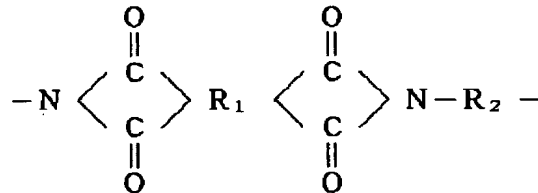
【0015】第二に、上記ポリマは通常のフッ素樹脂、例えば、テフロンに比較して、キャリア基材に対する接着性が良い。すなわち、テフロンなどはキャリア基材と強固に接着するためには、例えば、コーティングした樹脂を300～400℃の高温下でキュアリングする工程

が必要となる。これに対して、上記ポリマを用いたキャリアでは、溶剤を除去するための200℃程度の乾燥工程のみで、十分な接着性を得ることができる。このため、製造コストを低く抑えることができる。

【0016】第三に、上記ポリマは通常のスルホン樹脂をコーティングする場合に必要なプライマ、例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂などを必要としない。このため、現像器内における混合攪拌に伴う過剰の衝撃力により、樹脂が磨耗してもコート剤表面にプライマが露出することがなく、コート剤表面は常に上記ポリマで覆われている。このため、長期に渡り適性の帯電特性を維持する。

【0017】上記ポリマのスルホン化率はトナーに対する帯電付与能の大きさにより決定されるものである。ただし、スルホン化率の低下により、キャリア基材との密着性が低下し、また、溶剤に対する溶解性が低下する。溶剤に対する溶解性を満足するためには上記ポリマの溶解度パラメータ(SP値)を9~12とすることが好ましい。また、密着性の低下を抑えるためには、経験によると、上記ポリマのスルホン化率を5wt%以上60wt%以下とするが、好ましくは15wt%以上とすることが望ましい。

【0018】本発明で用いられるコーティング樹脂は、\*



【0022】溶解度パラメータ=10.1, スルホン化率=39%

をメチルエチルケトン3リットル中に溶解し、コーティング剤を調製した。調製後のコーティング剤を平均粒径

\*上記ポリマを単独で用いることができ、また、電子写真で従来から用いられているアクリル樹脂、エポキシ樹脂、スルホン樹脂、シリコン樹脂、スチレン、スチレン-アクリル樹脂等と併用して用いることもできる。上記ポリマを他のポリマと併用して用いる場合、上記ポリマの含有量をコーティングに用いられる樹脂総量の20wt%以上とする。

【0019】本発明に用いられるキャリア基材としては、電子写真法に用いられる強磁性体粒子ならいずれても良く、例えば、鉄粉、フェライト、マグネタイトなどを用いることができる。本発明で用いるキャリアは、従来公知の方法で製造できる。すなわち、スルホン樹脂および必要すれば帯電制御剤、導電性制御剤などを溶剤に溶かし、これとキャリア基材とを混合し、例えば、ロータリドライ方式によりコーティングすることができる。

【0020】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

実施例1

コーティング樹脂として以下の構造式のポリマ15g

【0021】

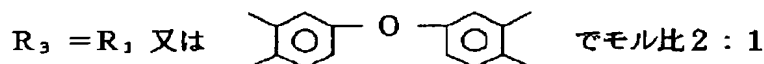
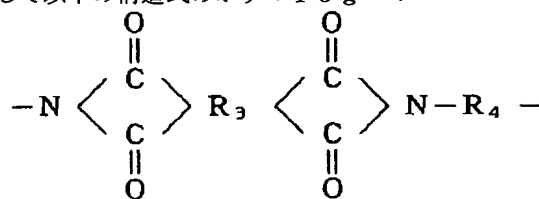
【化3】

50μmの球状フェライト粉5kgを入れたポットに注ぎ、ロータリドライコーティングを行った。次に、コーティング後のフェライト粉を取り出し、粒径120μm以上のものを除去してから、電気炉で150℃、30分

間乾燥して、コーティングキャリアAを得た。

## 実施例2

コーティング樹脂として以下の構造式のポリマ15g \*



【0024】溶解度パラメータ=12.8, フッ素 20※た。

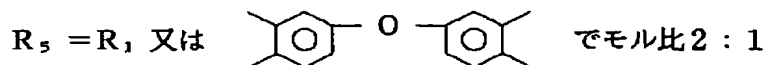
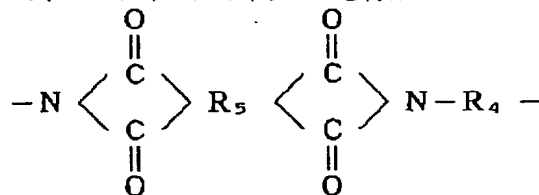
化率=20%

をジメチルアセトアミド100ミリリットル中に溶解

し、さらに、メチルエチルケトンで3リットルに希釈

し、コーティング剤を調製することを除いては実施例1

と同様にコーティングし、コーティングキャリアBを得※



$R_4$  は実施例2の $R_4$ と同じ

【0026】溶解度パラメータ=13.8, フッ素

化率=12%

をジメチルアセトアミド500ミリリットル中に溶解

し、さらに、メチルエチルケトンで3リットルに希釈

し、コーティング剤を調製することを除いては実施例1

と同様にコーティングし、コーティングキャリアCを得た。

## 実施例4

\*【0023】

【化4】

## 実施例3

コーティング樹脂として以下の構造式のポリマ15g

【0025】

【化5】

コーティング樹脂として実施例1で用いたポリマ10gとテフロン微粉末(0.2μm)5gを用いることを除いては、実施例1と同様にコーティングし、コーティングキャリアDを得た。

## 実施例5

コーティング樹脂として実施例1で用いたポリマ10gとビスフェノールA型エポキシ5gを用いることを除いては、実施例1と同様にコーティングし、コーティング

50

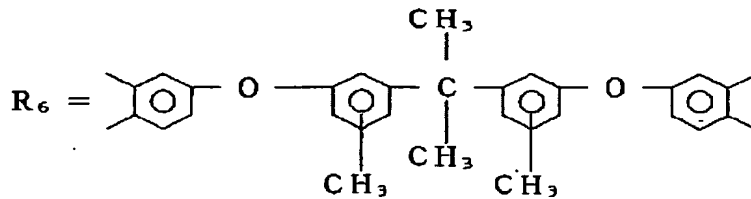
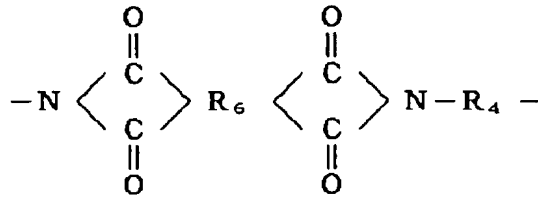
キャリアEを得た。

#### 比較例1

コーティング樹脂として以下の構造式のポリマ15g \*

\*【0027】

【化6】



R<sub>4</sub> は実施例2のR<sub>4</sub> と同じ

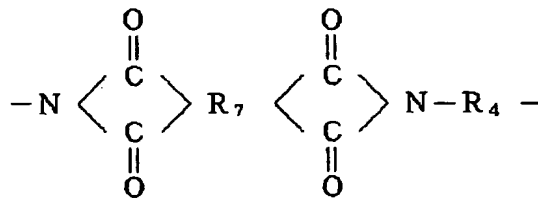
【0028】をジメチルアセトアミド1リットル中に溶解し、さらに、メチルエチルケトンで3リットルに希釈し、コーティング剤を調製することを除いては実施例1と同様にコーティングし、コーティングキャリアFを得た。

※比較例2

コーティング樹脂として以下の構造式のポリマ15g

【0029】

【化7】



R<sub>7</sub> = R<sub>1</sub> 又は  $\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$  でモル比1:9

R<sub>4</sub> は実施例2のR<sub>4</sub> と同じ

【0030】溶解度パラメータ=15.8, フッ素化率=4%

をジメチルアセトアミド3リットル中に溶解し、コーティング剤を調製することを除いては実施例1と同様にコーティングし、コーティングキャリアGを得た。

#### 比較例3

コーティング樹脂としてテフロン微粉末15gをメチルエチルケトン3リットル中に溶解し、コーティング剤を調製した。調製後のコーティング剤を、平均粒径50μmの球状フェライト粉5kgを入れたポットに注ぎ、ロータリドライ法によるコーティングを行った。

【0031】次に、コーティング後のフェライト粉を取り出し、粒径120μm以上のものを除去してから、電気炉で350℃、30分間加熱処理し、コーティングキャリアHを得た。別表からわかるように、コーティングキャリアA, B, C, D, Eは長期に渡り安定した帯電特性を示し、5万シート印字後においても印字品質に変化は見られなかった。これに対して、コーティングキャリアHは連続印刷に伴い帯電低下しており、5000ないし、1万シートの連続印字において背景部に地汚れを生じた。コーティングキャリアF, Gはほとんど帯電せず、初期から背景部に地汚れを生じた。

【0032】

【表1】

別表 帯電量の測定結果

コーティングキャリア 名 称	印刷枚数			
	初期	5000	1 万	5 万
A	1 3	1 2	1 2	1 4
B	1 1	1 1	1 2	1 0
C	8	7	7	8
D	1 8	1 9	1 7	1 6
E	1 4	1 3	1 3	1 2
F	3	2	3	2
G	4	3	4	4
H	1 9	8	5	4

【0033】注 表中の数字の単位は $\mu\text{c/g}$ 

【0034】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、キャリアの被覆樹脂としてイミド結合を有する溶剤可溶性含フッ素重合体を用いることにより、キャリア表

面へのトナーの粘着を防止するとともに、混合攪拌に伴う衝撃力により被覆樹脂層の磨耗を防止し、特に、キャリアコア材との密着性に優れる被覆層を形成し、長期に渡りキャリアの適性な電気特性と帯電特性を維持することができる。